

(4)

(11)Publication number : 2001-259435

(43)Date of publication of application : 25.09.2001

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

B01D 53/86

B01J 37/02

(21)Application number : 2000-083505

(71)Applicant : SEIWA KOGYO KK  
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP  
HASHIMOTO KAZUHIITO

(22)Date of filing : 24.03.2000

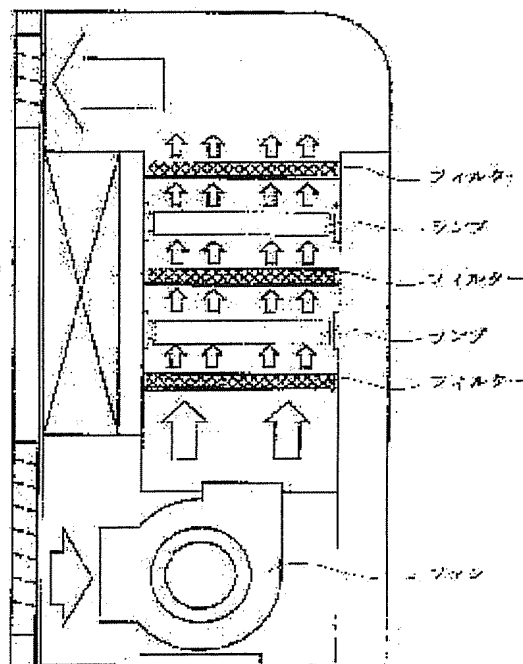
(72)Inventor : KURIYANO NOBUKI  
ISHIKAWA SAKAE  
TAKASE SHOZO

## (54) PHOTOCATALYST-SUPPORTING BODY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalyst-supporting body that has many minute pores, high film strength and fixed high active photo-reactive semiconductor.

SOLUTION: This photocatalyst-supporting body is obtained by stacking a minute porous sintered film on the other several times which is obtained by applying the photo-reactive semiconductor containing metal alkoxide to a ceramic porous substrate such as alumina, alumina-silica and silicon carbide, drying and solidifying the obtained substrate to obtain a film and sintering the obtained film at 250-600° C.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Photocatalyst support which carries out coating of the photoactive semiconductor containing a metal alkoxide to a porous substrate of quality of ceramics, and is characterized by having calcinated a film which carried out dry solidification and forming a detailed porous film.

[Claim 2] The photocatalyst support according to claim 1 laminating two or more detailed porous film of a photoactive semiconductor.

[Claim 3] The photocatalyst support according to claim 1 or 2 laminating calcinated membrane formation which carries out coating to membrane formation which carried out coating by a spraying means, carried out dry solidification of the light catalytic semiconductor, and calcinated it by an immersion means, and carried out dry solidification to it.

[Claim 4] Coating by a spraying means, desiccation, the photocatalyst support according to claim 3 repeating two or more membrane formation of calcination.

[Claim 5] The photocatalyst support according to claim 1 to which a metal alkoxide is characterized by being ether of comparatively stable metal in a room temperature.

[Claim 6] The photocatalyst support according to claim 1, wherein metal alkoxides are either a silicon alkoxide, aluminum alkoxide, a titanium alkoxide and zirconium alkoxide.

[Claim 7] The photocatalyst support according to any one of claims 1 to 3, wherein a photoactive semiconductor is a titanium dioxide.

[Claim 8] a photoactive semiconductor containing a metal alkoxide -- anatase type titanium oxide -- the bottom of existence of a metal alkoxide and alcohol -- sol -- the photocatalyst support according to claim 1 currently adjusting to liquid.

[Claim 9] sol -- liquid -- 3 to 10% of titanium oxide, and an alkoxide -- the photocatalyst support according to claim 8 containing 1 to 3% per part.

[Claim 10] The photocatalyst support according to claim 1 to 4 drying a photoactive semiconductor by which coating was carried out at temperature of around 100 \*\*.

[Claim 11] The photocatalyst support according to claim 1 to 4 calcinating a dry photoactive semiconductor at 250-600 \*\*.

[Claim 12] The photocatalyst support according to claim 1, wherein a substrate of quality of ceramics has a void content of 80 to 90%.

[Claim 13] The photocatalyst support according to claim 1, wherein a substrate of quality of ceramics is quality of alumina, quality of alumina silica, or quality of a cordylite.

[Claim 14] The photocatalyst support according to claim 1, wherein a substrate of quality of ceramics is quality of silicon carbide.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photocatalyst support which carries out decomposition removal of the odorant and the toxic substance in the air.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the air having contained the nasty smell substance and the toxic substance is contacted to photoactive semiconductors, such as a titanium dioxide, and it irradiates with ultraviolet radiation, and the device from which a malodorous substance and a toxic substance are disassembled and removed in a semiconductor surface is publicly known, and is used for the air cleaner or the room air conditioner. In the photocatalyst filter which supported the photoactive semiconductor used for these devices, a titanium dioxide is adopted as a photoactive semiconductor and is mainly \*\*\*\*\* about the particles of a titanium dioxide -- the swage block (honeycomb) which carries out corrugated processing of the titanium oxide content paper, and has breathability -- what was formed in \*\* is common.

[0003]However, although there is an advantage which the quality-of-paper corrugated honeycomb filter which consists of this titanium oxide content paper impregnates [ advantage ] with adsorption auxiliary agents, such as activated carbon, with titanium oxide, and may increase initial adsorption power, a substrate is vulnerable and it has a fault which cannot perform re-activation treatment by rinsing after adsorption saturation. The resolution of aromatic compounds, such as benzene and toluene, will be low, and these gases will pass a filter with un-decomposing. Including aromatic compounds, the measure against VOC is an important question of an environmental clean-up, and the improvement of resolution to these refractory organic substances and improvement have been an important technical problem.

[0004]As an improvement of the vulnerable substrate of a quality-of-paper honeycomb, use of the durable quality of ceramics or a metallic rigid substrate can be considered. Although support of titanium oxide to these rigidity substrate needs the catalyst membrane formation by printing and it becomes difficult [ support of titanium oxide ] as compared with the quality-of-paper honeycomb which can support titanium oxide with the easy means like a \*\*\*\* lump, it has an advantage which can perform re-activation treatment by rinsing easily.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]this invention is rich in the rigid substrate of the quality of ceramics at a fine-pores nature stoma -- \*\* -- let it be a technical problem to obtain the photocatalyst support established in the photoactive semiconductor of high activity which has high film strength.

[0006]

[Means for Solving the Problem]A means which this invention took in order to solve an aforementioned problem, Several detailed porosity calcination film produced by calcinating a film which carried out coating of the photoactive semiconductor containing a metal alkoxide to a porous substrate of quality of ceramics, such as alumina, alumina silica, and silicon carbide, and was dried and solidified at a 250 to 600 \*\* elevated temperature is laminated.

[0007]Coating of the photoactive semiconductor containing a metal alkoxide was carried out to a porous substrate of quality of ceramics, a film which carried out dry solidification was calcinated, and a detailed porous film was formed.

[0008]Two or more detailed porous film of a photoactive semiconductor was laminated.

[0009]Membrane formation which carried out dry solidification and which carried out coating to membrane formation which carried out coating by a spraying means, carried out dry solidification of the light catalytic semiconductor, and calcinated it by an immersion means, and was calcinated was laminated.

[0010]Two or more membrane formation of coating by a spraying means, desiccation, and calcination is repeated.

[0011]A metal alkoxide is characterized by being ether of comparatively stable metal in a room temperature.

[0012]A metal alkoxide is characterized by being either a silicon alkoxide, aluminum alkoxide, a titanium alkoxide and zirconium alkoxide.

[0013]A photoactive semiconductor is characterized by being a titanium dioxide.

[0014]a photoactive semiconductor containing a metal alkoxide -- anatase type titanium oxide -- the bottom of existence of a metal alkoxide and alcohol -- sol -- it is adjusted to liquid

[0015]sol -- liquid -- 3 to 10% of titanium oxide, and an alkoxide -- it contains 1 to 3% per part

[0016]A photoactive semiconductor by which coating was carried out is dried at temperature of around 100 \*\*.

[0017]A dry photoactive semiconductor is calcinated at 250-600 \*\*.

[0018]A substrate of quality of ceramics has a void content of 80 to 90%.

[0019]A substrate of quality of ceramics is characterized by being quality of alumina, quality of alumina silica, or quality of a cordylite.

[0020]A substrate of quality of ceramics is characterized by being quality of silicon carbide.

[0021]A comparatively stable thing of a metal alkoxide is good at a room temperature like a silicon alkoxide, aluminum alkoxide, a titanium alkoxide, and zirconium alkoxide. a photoactive semiconductor is a titanium dioxide -- an anatase type -- optical activity -- high -- this -- the bottom of coexistence of a metal alkoxide, alcohol, and water -- sol -- it adjusts as liquid.

Coating nature of a titanium dioxide is [ a part for an alkoxide / 1 to 3% of content ] good 3 to 10%. A photoactive toxic substance remover which consists of such a photoactive semiconductor and a metal alkoxide is indicated by the patent No. 2618287 gazette, for example. A metal alkoxide and titanium dioxide liquid bring about a hyperactive photocatalyst which is rich in a fine-pores nature stoma by desiccation and high temperature firing, and has high film strength, and it became possible to obtain highly efficient photocatalyst support with selection of a suitable substrate by this invention, and an effective coating burning method.

[0022]As for metsuke amount of titanium oxide, it is preferred to make 100 - 300 g/m<sup>2</sup> into a rule of thumb preferably, and to carry out multiple-times coating in 30 - 100 g/m<sup>2</sup> / step at once. As a coating method, first, by spray coating spraying coating, a ground is formed and dip coating impregnating coating is carried out after that. Only by spray coating, membrane formation thickness is not enough, and since catalyst performance is inferior, coating by dip coating is needed. High temperature is required for calcination temperature, and it is 400-600 \*\* preferably 250 \*\* - 600 \*\*. In a firing furnace, a fixed temperature is held 30 minutes or more, taking care so that there may be no bias of temperature.

[0023]It has a void content of 80 to 90%, and a holding amount of a gas touch area and a photoactive semiconductor is large, a substrate of quality of ceramics is easy to wash, and it is desirable for pressure loss to be low. As for a substrate, a porous body or a honeycomb structured body of quality of alumina, quality of alumina silica, quality of a cordylite, or quality of silicon carbide is raised. In \*\*, coating nature is good, surface area is size, and photocatalysis nature of these surface dispositions improves, so that a contact surface with gas is large. A flexible polyurethane foamed body is judged, this is impregnated with granular material ceramic slurry, and a ceramic skeleton porous body which carried out dry calcination has high breathability at a continuation stoma, and is excellent in heat resistance and chemical resistance. Although a mechanical strength of a honeycomb structured body which carried out extrusion-molding calcination of the granular material ceramic slurry is high, there are few skeletal surface products than a foaming porous body.

[0024]

[Embodiment of the Invention]The desirable embodiment of this invention is described in detail below.

[Example 1] A metal alkoxide and titanium dioxide coating liquid [The Taki Chemical Co., Ltd. make, a tie knock (trademark), TiO<sub>2</sub>=5%, metal alkoxide =1.25%] -- an alumina silica ceramic

porous body (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= -- 76%) SiO<sub>2</sub>=19%, metsuke amount 60 g/m<sup>2</sup> spraying \*\*\*\*\* of the TiO<sub>2</sub> was carried out with the spray gun to both sides of 85% of the void content, it calcinated at 450 \*\* in the firing furnace after 1-hour desiccation for 1 hour with the temperature of around 100 \*\*, and membrane formation was obtained. Spraying by a spray gun, desiccation, and calcination were performed in a similar manner after that again, membrane formation was obtained, and photocatalyst filter A was created. The liquid end is performed after this filter A is immersed in said metal alkoxide and titanium dioxide coating liquid for 20 more minutes, After carrying out metsuke amount 90 g/m<sup>2</sup> impregnating coating of the TiO<sub>2</sub>, membranes were formed by having calcinated at 450 \*\* for 1 hour after 1-hour desiccation at around 100 \*\* like the

above, and photocatalyst filter B was obtained. The metsuke amount of  $\text{TiO}_2$  was  $210 \text{ g/m}^2$  in total.

[0025]

[The example 1 of an examination] Said photocatalyst filters A and B were set to the small air cleaner (three steps of filter  $0.024\text{m}^2$ , ultraviolet ray lamp 10W 2 loading) which has the structure of drawing 1, and were installed in a 4-cubic meter testing laboratory, and decomposition remains concentration progress of the formaldehyde gas with which it was filled up beforehand was measured. Although Table 1 showed the result and the filter A was a decomposition extraction ratio of 33% in 90 minutes, the filter B is a high decomposition extraction ratio of 94% in 90 minutes, and it turned out that it is dramatically effective to perform dip-after spray coating Takumi coating, and to carry out multilayering processing.

[0026]

[Table 1]

フィルターA (2 スプレーコート)			フィルターB (2 スプレー/1 デグサート)	
経過時間	ホルムアルデヒド	除去率	ホルムアルデヒド	除去率
(min)	ppm	(%)	ppm	(%)
0	1.700	0.0	1.290	24.1
15	1.700	0.0	1.032	39.3
30	1.500	11.8	0.645	62.1
45	1.200	29.4	0.516	69.6
60	1.200	29.4	0.387	77.2
90	1.135	33.2	0.086	94.9

[0027]

[Example 2] About a metal alkoxide and titanium oxide coating liquid (said product), it is a silicon carbide ceramic porous body ( $\text{SiC} = 67\%$ ).  $\text{aluminum}_2\text{O}_3 = 12\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 19\%$ , Coating of the  $\text{TiO}_2$

metsuke amount  $60 \text{ g/m}^2$  is sprayed and carried out to both sides of 85% of a void content with a spray gun, After repeating baking membrane formation again at  $450^\circ\text{C}$  in a firing furnace after 1-hour desiccation for 1 hour with the temperature of around  $100^\circ\text{C}$ , It was immersed in a metal alkoxide and titanium dioxide coating liquid for 20 minutes, and the liquid end was carried out, like the above after impregnating coating,  $\text{TiO}_2$  metsuke amount  $90 \text{ g/m}^2$  was performed at  $100^\circ\text{C}$ , printing membrane formation was performed at  $450^\circ\text{C}$  after 1-hour desiccation for 1 hour, and photocatalyst filter C was obtained. The metsuke amount sum total of  $\text{TiO}_2$  was  $210 \text{ g/m}^2$ .

[0028]

[The example 2 of an examination] Said photocatalyst filters A and B (alumina silica ceramic porous body), The filter C (silicon carbide ceramic porous body) and the paper honeycomb filter D. The medium size air cleaner which has the structure of drawing 1 for the aluminum foil honeycomb filter E and the aluminum textiles mat filter F (five steps of filter  $0.144\text{m}^2$ ) Ultraviolet ray lamp 20W 8 loading was installed in a 30-cubic meter testing laboratory, and it was beforehand filled up with acetaldehyde gas, and asked for decomposition removing speed (ml/min) from decomposition removal remains concentration progress. Table 2 is the result. Decomposition removing speed was the order of the filter B, A, and C, D, E, and F. To the ceramic porous body filter concerning this invention showing the high performance, the performance of the filter D, E, and F of a non-ceramic pair is low, and the predominance of the ceramic porous body filter of this invention is understood. It is thought that it is because an alumina silica powder object particle size is finer than the granular material particle size of silicon carbide, the filter A or the difference of B and C has a good skeletal surface and coating nature is good. In corrugated-izing or the thing formed into the deposition mat of the filter D, E, and F, it is guessed that specific surface area is what is depended on the ability of the large holding amount of titanium oxide not to be taken few.

[0029]

[Table 2]

フィルター種類	フィルターNo	処理ガス濃度水準	
		1 ppm	0.5 ppm
アルミナシリカ多孔体(2 Spray)	A	0.72 ml/min	0.39 ml/min
アルミナシリカ多孔体(2 Spray/dip)	B	0.90 "	0.65 "
炭化珪素ハニカム多孔体(2 Spray/dip)	C	0.84 "	0.42 "
ペーパーハニカム	D	0.20 "	0.09 "
アルミ箔ハニカム	E	0.15 "	0.03 "
アルミ繊維マット	F	0.07 "	0.027 "

[0030]

[The example 3 of an examination] The high irradiation intensity air cleaner which has the structure of drawing 1 for the test of the resolvability of the organic nature gas of said photocatalyst filter B (alumina silica ceramic porous body) (five steps of filter 0.144m<sup>2</sup>) Ultraviolet ray lamp 20W 12 loading was installed in a 30-cubic meter testing laboratory, and it asked for decomposition removing speed (ml/min) from decomposition remains concentration progress of the target gas with which it was filled up beforehand. Table 3 is the result. The decomposition removing speed of acetic acid, acetaldehyde, and formaldehyde was size comparatively. In the filter which starts this invention although the decomposition reaction of toluene was conventionally said to be very late as compared with formaldehyde, the decomposition reaction of toluene was close to it of formaldehyde, and it turned out that it can be disassembled although benzene was made into difficulty resolvability, and it is practical enough.

[0031]

[Table 3]

フィルター種類	処理ガス濃度水準	
	1 ppm	0.5 ppm
①アセトアルデヒド	1.8 ml/min	0.8 ml/min
②ホルムアルデヒド	1.6 "	0.9 "
③トルエン	1.2 "	0.8 "
④ベンゼン	0.6 "	0.3 "
⑤酢酸	2.5 "	0.9 "

[0032]

[The example 4 of an examination] In recent years, the toxicity of the volatile organic nature gas (VOC) in a living environment is pointed out. Then, the small air cleaner which has the structure of drawing 1 for the decomposition performance test of the organic nature gas of the low concentration (ppb) level of the living environment class by the photocatalyst filter of the alumina silica ceramic porous body of this invention (three steps of filter 0.024m<sup>2</sup>) It carried out in ultraviolet ray lamp 10W 2 loading. The gas of the upper stream and the lower stream was sampled, and the test was done by gas chromatography. Tables 4 and 5 are the result. Toluene and benzene which are made into difficulty resolvability were fully disassembled, and it turned out that it is a high efficiency filter of a high extraction ratio (one bus cut rate).

[0033]

[Table 4]

		風量 (m <sup>3</sup> /min)		
		1.02	0.25	0.13
濃度 (ppb)	上流	592	788	2450
	下流	535	339	987
	濃度差	57	449	1463
除去率	%	10	57	60
濃度 (ppb)	上流	80	94	53
	下流	70	24	7
	濃度差	10	70	46
除去率	%	13	75	87

[0034]

[Table 5]

		風量 (m <sup>3</sup> /min)		
		1.02	0.25	0.13
濃度 (ppb)	上流	573	659	483
	下流	519	303	204
	濃度差	54	356	279
除去率	%	9	54	58
濃度 (ppb)	上流	189	114	224
	下流	133	35	53
	濃度差	56	79	171
除去率	%	30	69	76

[0035]

[The example 5 of an examination] When gas, such as ammonia and methyl mercaptan, was processed, it is known well that a filter will be polluted by the by-product and performance will deteriorate, and there was no other way but to discard [ degradation ]. On the other hand, the ceramic porous body filter of this application is durable, and refreshable. The small air cleaner (three steps of filter 0.024m<sup>2</sup>, ultraviolet ray lamp 10W 2 loading) which has the structure of drawing 1 was installed in a 4-cubic meter testing laboratory, and decomposition removal remains concentration progress of the ammonia gas with which it was filled up beforehand was measured. Table 6 is the result. The first-time test 1 removed 93% in 60 minutes, 93% of removal took 70 minutes by the next test 2, and the fall of capability was accepted to be removal one by one after [ 120 minutes ] 7% by the third test 3. It is the result of carrying out after-immersion rinsing desiccation of the filter which deteriorated by the 4th test 4 for 20 minutes at an 80 \*\* hot water tank, and doing an ammonia test again, and performance revives thoroughly and it is reusable.

[0036]

[Table 6]

経過時間 (min)	テスト1		テスト2		テスト3		テスト4	
	NH3 ppm	除去率 (%)	NH3 ppm	除去率 (%)	NH3 ppm	除去率 (%)	NH3 ppm	除去率 (%)
0	9.0	0.0	15.0	0.0	8.0	0.0	10.0	0.0
10	3.5	61.1	5.0	66.7	4.0	50.0	2.5	83.3
20	1.5	83.3	3.0	80.0	2.5	68.8	1.0	93.3
30	0.8	91.1	2.2	85.3	2.0	75.0	0.4	97.3
40	0.8	91.1	2.0	86.7	1.8	77.5		
50	0.6	93.3	1.5	90.0	1.4	82.5		
60	0.6	93.3	1.2	92.0	1.4	82.5		
70			1.0	93.3	1.3	83.8		
90			1.0	93.3	1.1	86.3		
120					1.0	87.5		

[0037]

[Effect of the Invention] According to this invention, since the optical semiconductor of high activity which is rich in a fine-pores nature stoma, and has high film strength can be formed, decomposition removal of the malodorous substance and toxic substance in the air can be carried out effectively. In particular, disassembly of aromatic compounds, such as benzene and toluene, and removal which are refractory organic substances are possible, and the photocatalyst support which was suitable for the environmental clean-up including the measure against VOC can be provided.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original

precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The figure showing the structure of the air cleaner used for the example of an examination

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

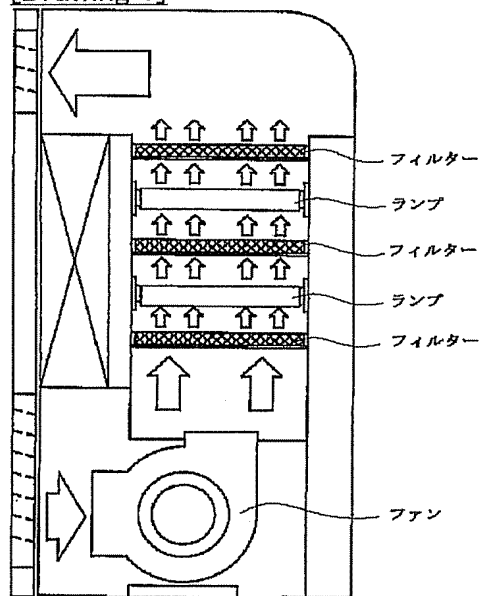
3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-259435

(P2001-259435A)

(43) 公開日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

J 4 D 0 4 8

B 0 1 D 53/86

37/02

3 0 1 L 4 G 0 6 9

B 0 1 J 37/02

3 0 1

B 0 1 D 53/36

J

G

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-83505 (P2000-83505)

(22) 出願日

平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71) 出願人 391056114

盛和工業株式会社

神奈川県横浜市都筑区川向町957-7

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 592116165

橋本 和仁

神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷町2000番地の

10 南小菅ヶ谷住宅2棟506号

(74) 代理人 10006/644

弁理士 竹内 裕

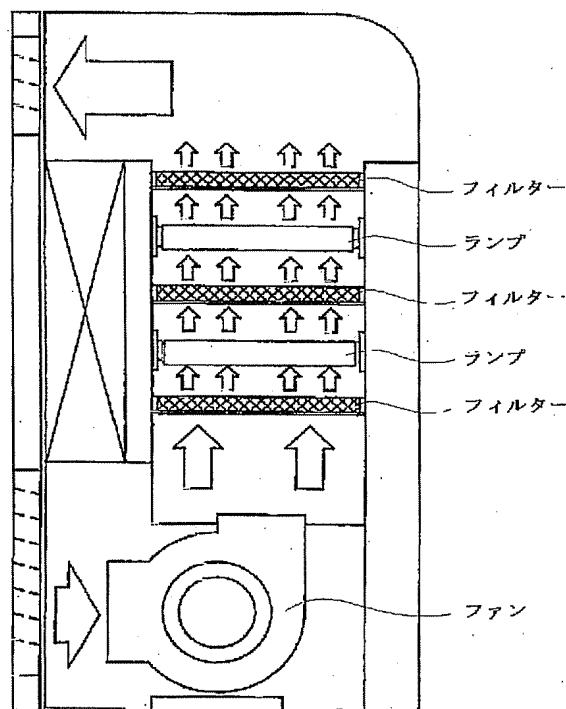
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒担持体

(57) 【要約】

【課題】 細孔性気孔に富み且高い膜強度を有する高活性の光反応性半導体を定着した光触媒担持体を得ることを課題とする。

【解決手段】 金属アルコキシドを含有する光反応性半導体を、アルミナ、アルミナシリカ、炭化珪素等のセラミック質の多孔性基材に塗工し乾燥、凝固させた膜を、250℃から600℃の高温で焼成して得られる微細多孔性焼成膜を数次積層することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属アルコキシドを含有する光反応性半導体をセラミック質の多孔性基材に塗工し、乾燥凝固させた膜を焼成して、微細孔性の膜を形成したことを特徴とする光触媒担持体。

【請求項2】光反応性半導体の微細孔性の膜を複数積層したことを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

【請求項3】光触媒性半導体を吹付手段により塗工し乾燥凝固させ焼成した成膜に、浸漬手段により塗工し乾燥凝固させ焼成した成膜を積層したことを特徴とする請求項1又は2記載の光触媒担持体。

【請求項4】吹付手段による塗工、乾燥、焼成の成膜を複数繰り返すことを特徴とする請求項3記載の光触媒担持体。

【請求項5】金属アルコキシドが、室温において比較的安定な金属のエーテルであることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

【請求項6】金属アルコキシドが、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

【請求項7】光反応性半導体が、二酸化チタンであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の光触媒担持体。

【請求項8】金属アルコキシドを含有する光反応性半導体が、アナターゼ型の酸化チタンを金属アルコキシドとアルコールの存在下でゾル液に調整されていることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

【請求項9】ゾル液は、酸化チタン3～10%、アルコキシド分1～3%含有されていることを特徴とする請求項8記載の光触媒担持体。

【請求項10】塗工された光反応性半導体を、100℃前後の温度で乾燥することを特徴とする請求項1乃至4記載の光触媒担持体。

【請求項11】乾燥した光反応性半導体を、250～600℃で焼成することを特徴とする請求項1乃至4記載の光触媒担持体。

【請求項12】セラミック質の基材が、80～90%の空孔率を有することを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

【請求項13】セラミック質の基材が、アルミナ質、アルミナシリカ質、コーゾライト質のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

【請求項14】セラミック質の基材が、炭化珪素質であることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する分野】この発明は、空気中の臭気物質や有害物質を分解除去する光触媒担持体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、異臭物質、有害物質を含んだ空気を二酸化チタン等の光反応性半導体に接触させて、紫外光を照射し、半導体表面において悪臭物質、有害物質を分解、除去する装置は公知であり、空気清浄機やルームエアコンに利用されている。これらの装置に使用される光反応性半導体を担持した光触媒フィルターには、主として二酸化チタンが光反応性半導体として採用され、二酸化チタンの微粒子を漉き込んだ酸化チタン含有紙をコルゲート加工して通気性を有する蜂の巣（ハニカム）状に形成したものが一般的である。

【0003】しかしながら、かかる酸化チタン含有紙からなる紙質コルゲートハニカムフィルターは、活性炭等の吸着助剤を酸化チタンと共に含浸させて初期吸着力を増大させ得る利点はあるが、基質が脆弱で吸着飽和後の水洗による再賦活処理が出来ない欠点を有している。又、ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物の分解能が低く、これらのガスは未分解のままフィルターを通過してしまう。芳香族化合物を含めて、VOC対策は環境浄化の重要問題であり、これらの難分解性物質に対する分解能の改善、改良は重要な課題となっている。

【0004】紙質ハニカムの脆弱な基質の改善としては、耐久性のあるセラミック質若しくは金属質の剛性基材の利用が考えられる。これら剛性基材への酸化チタンの担持は、焼付による触媒成膜を必要とし、漉き込みの如き安易な手段で酸化チタンを担持可能な紙質ハニカムに比して酸化チタンの担持は困難となるが、水洗による再賦活処理を容易に行い得る利点を有している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、セラミック質の剛性基材に、細孔性気孔に富み且高い膜強度を有する高活性の光反応性半導体を定着した光触媒担持体を得ることを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためにこの発明が採った手段は、金属アルコキシドを含有する光反応性半導体を、アルミナ、アルミナシリカ、炭化珪素等のセラミック質の多孔性基材に塗工し乾燥、凝固させた膜を、250℃から600℃の高温で焼成して得られる微細多孔性焼成膜を数次積層することを特徴とする。

【0007】又、金属アルコキシドを含有する光反応性半導体をセラミック質の多孔性基材に塗工し、乾燥凝固させた膜を焼成して、微細孔性の膜を形成したことを特徴とする。

【0008】更に、光反応性半導体の微細孔性の膜を複数積層したことを特徴とする。

【0009】更に、光触媒性半導体を吹付手段により塗工し乾燥凝固させ焼成した成膜に、浸漬手段により塗工し乾燥凝固させ焼成した成膜を積層したことを特徴とする。

【0010】更に、吹付手段による塗工、乾燥、焼成の成膜を複数回繰り返すことを特徴とする。

【0011】更に、金属アルコキシドが、室温において比較的安定な金属のエーテルであることを特徴とする。

【0012】更に、金属アルコキシドが、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドのいずれかであることを特徴とする。

【0013】更に、光反応性半導体が、二酸化チタンであることを特徴とする。

【0014】更に、金属アルコキシドを含有する光反応性半導体が、アナターゼ型の酸化チタンを金属アルコキシドとアルコールの存在下でゾル液に調整されていることを特徴とする。

【0015】更に、ゾル液は、酸化チタン3～10%、アルコキシド分1～3%含有されていることを特徴とする。

【0016】更に、塗工された光反応性半導体を、100℃前後の温度で乾燥することを特徴とする。

【0017】更に、乾燥した光反応性半導体を、250～600℃で焼成することを特徴とする。

【0018】更に、セラミック質の基材が、80～90%の空孔率を有することを特徴とする。

【0019】更に、セラミック質の基材が、アルミナ質、アルミナシリカ質、コージライト質のいずれかであることを特徴とする。

【0020】更に、セラミック質の基材が、炭化珪素質であることを特徴とする。

【0021】金属アルコキシドは、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドのような室温で比較的安定なものがよい。光反応性半導体は、二酸化チタンでありアナターゼ型が光活性が高くこれを金属アルコキシドとアルコール及び水の共存下でゾル液として調整する。二酸化チタンは3～10%、アルコキシド分は1～3%の含量が塗工性が良好である。このような光反応性半導体と金属アルコキシドからなる光反応性有害物質除去剤は、例えば特許第2618287号公報に開示されている。金属アルコキシド・二酸化チタン液は、乾燥、高温焼成により細孔性気孔に富み且つ高い膜強度を有する高活性光触媒をもたらすものであり、この発明による適切な基材の選択と有効な塗工焼成方法により高性能の光触媒担持体を得ることが可能となった。

【0022】酸化チタンの目付量は、好ましくは100～300g/m<sup>2</sup>を目安とし、1回で30～100g/m<sup>2</sup>/回に分けて複数回塗工するのが好ましい。塗工方法として、先ずスプレーコーティング吹付け塗工で下地を形成し、その後ディップコーティング含浸塗工する。スプレーコーティングのみでは、成膜厚が十分でなく触媒性能が劣るため、ディップコーティングによる塗工が

必要とされる。焼成温度は、高温が必要であり、250℃～600℃、好ましくは400～600℃である。焼成炉内では、温度の偏りがないように留意しつつ30分以上一定の温度を保持する。

【0023】セラミック質の基材は、80～90%の空孔率を有し、ガス接触面積及び光反応性半導体の担持量が大きく、洗浄が容易で圧力損失が低いことが望ましい。基材は、アルミナ質、アルミナシリカ質、コージライト質或は炭化珪素質の多孔体若しくはハニカム構造体があげられる。これらの表面性状は、粗で塗工性が良く表面積が大であり、ガスとの接触面が大きいほど光触媒反応性が向上する。軟質ポリウレタン発泡体を裁断し、これに粉体セラミックススラリーを含浸させ、乾燥焼成したセラミック骨格多孔体は連続気孔で通気性が高く、耐熱性、耐薬品性に優れている。又、粉体セラミックススラリーを押し出し成形焼成したハニカム構造体は、機械的強度は高いが骨格表面積は発泡多孔体よりも少ない。

【0024】

【発明の実施の形態】この発明の好ましい実施の形態を、以下に詳細に説明する。

【実施例1】金属アルコキシド・二酸化チタンコート液〔多木化学株式会社製、タイノック（商標）、TiO<sub>2</sub>=5%、金属アルコキシド=1.25%〕を、アルミナシリカセラミック多孔体（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=76%、SiO<sub>2</sub>=19%、空孔率85%）の両面にスプレーガンによりTiO<sub>2</sub>を目付量60g/m<sup>2</sup>吹付けて塗工して100℃前後の温度で1時間乾燥後、焼成炉において450℃で1時間焼成して成膜を得た。その後再度、同様にスプレーガンによる吹付け、乾燥、焼成を行って成膜を得、光触媒フィルターAを作成した。このフィルターAを前記金属アルコキシド・二酸化チタンコート液に更に20分間浸漬した後液切りを行って、TiO<sub>2</sub>を目付量90g/m<sup>2</sup>含浸塗工させた後、前記と同様に100℃前後で1時間乾燥後、450℃で1時間焼成して成膜を行い、光触媒フィルターBを得た。TiO<sub>2</sub>の目付量は、合計で210g/m<sup>2</sup>であった。

【0025】

【試験例1】前記光触媒フィルターA及びBを、図1の構造を有する小型空気清浄機（フィルター0.024m<sup>2</sup> 3段、紫外線ランプ10W 2本搭載）にセットし、4立方メートルの試験室に設置し、予め充填したホルムアルデヒドガスの分解残留濃度経過を測定した。表1はその結果を示し、フィルターAは90分で33%の分解除去率であったが、フィルターBは90分で94%の高い分解除去率であり、スプレー塗工後ディップ塗工を行い多層化処理することが非常に効果的であることが分かった。

【0026】

【表1】

フィルターA (2 スプレーコート)			フィルターB (2 スプレー/1 デッキコート)		
経過時間 (min)	ホルムアルデヒド ppm	除去率 (%)	ホルムアルデヒド ppm	除去率 (%)	
0	1.700	0.0	1.290	24.1	
15	1.700	0.0	1.032	39.3	
30	1.500	11.8	0.645	62.1	
45	1.200	29.4	0.516	69.6	
60	1.200	29.4	0.387	77.2	
90	1.135	33.2	0.086	94.9	

【0027】

【実施例2】金属アルコキシド・酸化チタンコート液（前記製品）を、炭化珪素セラミック多孔体（SiC=67%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=12%、SiO<sub>2</sub>=19%、空孔率85%）の両面にスプレーガンによりTiO<sub>2</sub>目付量60g/m<sup>2</sup>を吹付け塗工し、100℃前後の温度で1時間乾燥後、焼成炉において450℃で1時間焼付け成膜を再度繰り返した後、金属アルコキシド・二酸化チタンコート液に20分間浸漬し液切りし、TiO<sub>2</sub>目付量90g/m<sup>2</sup>を含浸塗工後、前記と同様に100℃で1時間乾燥後、450℃で1時間焼付け成膜を行い光触媒フィルターCを得た。TiO<sub>2</sub>の目付量合計は、210g/m<sup>2</sup>であった。

【0028】

【試験例2】前記光触媒フィルターA及びB（アルミナシリカセラミック多孔体）、フィルターC（炭化珪素セラミック多孔体）及びペーパーハニカムフィルターD、アルミ箔ハニカムフィルターE、アルミ繊維マットフ

ィルターFを図1の構造を有する中型空気清浄機（フィルター0.144m<sup>2</sup> 5段、紫外線ランプ20W 8本搭載）を30立方メートルの試験室に設置し、予めアセトアルデヒドガスを充填し分解除去残留濃度経過から分解除去速度（ml/min）を求めた。表2はその結果である。分解除去速度はフィルターB、A、C、D、E、Fの順であった。本発明にかかるセラミック多孔体フィルターが高い性能を示しているのに対し、非セラミック対のフィルターD、E、Fの性能は低く、本発明のセラミック多孔体フィルターの優位性が理解される。フィルターA或はBとCの差は、アルミナシリカ粉体粒度が炭化珪素の粉体粒度より細かく骨格表面が良く、塗工性が良好であることによると考えられる。フィルターD、E、Fのコレット化或は堆積マット化したものでは、比表面積が少なく酸化チタンの担持量を大きくとれないことによるものと推測される。

【0029】

【表2】

フィルター種類	フィルターNo	処理ガス濃度水準	
		1 ppm	0.5 ppm
アルミナシリカ多孔体(2 Spray)	A	0.72 ml/min	0.39 ml/min
アルミナシリカ多孔体(2 Spray/dip)	B	0.90 "	0.65 "
炭化珪素ハニカム多孔体(2 Spray/dip)	C	0.84 "	0.42 "
ペーパーハニカム	D	0.20 "	0.09 "
アルミ箔ハニカム	E	0.15 "	0.03 "
アルミ繊維マット	F	0.07 "	0.027 "

【0030】

【試験例3】前記光触媒フィルターB（アルミナシリカセラミック多孔体）の有機性ガスの分解性のテストを図1の構造を有する高照射強度空気清浄機（フィルター0.144m<sup>2</sup> 5段、紫外線ランプ20W 12本搭載）を30立方メートルの試験室に設置し、予め充填した目標ガスの分解残留濃度経過から分解除去速度（ml/min）を求めた。表3はその結果である。酢酸、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの分解除去速度は比較的大であった。従来トルエンの分解反応はホルムアルデヒドに比して非常に遅いと言われていたが、本発明にかかるフィルターでは、トルエンの分解反応はホルムアルデヒドのそれに近く、又ベンゼンは難分解性とされていたが分解可能であり、十分実用性のあることが分かった。

【0031】

【表3】

フィルター種類	処理ガス濃度水準	
	1 ppm	0.5 ppm
①アセトアルデヒド	1.8 ml/min	0.8 ml/min
②ホルムアルデヒド	1.6 "	0.9 "
③トルエン	1.2 "	0.8 "
④ベンゼン	0.6 "	0.3 "
⑤酢酸	2.5 "	0.9 "

【0032】

【試験例4】近年、生活環境における揮発性有機性ガス（VOC）の毒性が指摘されている。そこで、本発明のアルミナシリカセラミック多孔体の光触媒フィルターによる生活環境クラスの低濃度（ppb）レベルの有機性ガスの分解性能テストを図1の構造を有する小型空気清浄機（フィルター0.024m<sup>2</sup> 3段、紫外線ランプ10W 2本搭載）において行った。テストは上流及び下流のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフ法で行った。表4、5はその結果である。難分解性とされているトルエン、ベンゼン共に十分に分解され、高い除去率（ワンバスカット率）の高性能フィルターであることが分かった。

## 【0033】

【表4】

		風量 (m <sup>3</sup> /min)		
		1.02	0.25	0.13
濃度 (ppb)	上流	592	788	2450
	下流	535	339	987
	濃度差	57	449	1463
除去率	%	10	57	60
濃度 (ppb)	上流	80	94	53
	下流	70	24	7
	濃度差	10	70	46
除去率	%	13	75	87

## 【0034】

【表5】

		風量 (m <sup>3</sup> /min)		
		1.02	0.25	0.13
濃度 (ppb)	上流	573	659	483
	下流	519	303	204
	濃度差	54	356	279
除去率	%	9	54	58
濃度 (ppb)	上流	189	114	224
	下流	133	35	53
	濃度差	56	79	171
除去率	%	30	69	76

## 【0035】

【試験例5】アンモニア、メチルメルカプタン等のガスを処理した場合、副生成物によりフィルターが汚染され性能が劣化することは良く知られており、ペーパーハニカムは劣化後廃棄するほかなかった。これに対し、本願のセラミック多孔体フィルターは耐久性があり再生可能である。図1の構造を有する小型空気清浄機（フィルター0.024m<sup>2</sup> 3段、紫外線ランプ10W 2本搭載）を4立方メートルの試験室に設置し、予め充填したアンモニアガスの分解除去残留濃度経過を測定した。表6はその結果である。初回のテスト1では60分で93%を除去し、次回のテスト2では93%の除去に70分を要し、三回目のテスト3では120分後7%除去と逐次能力の低下が認められた。第4回目のテスト4では劣化したフィルターを80℃の湯槽に20分間浸漬後水洗乾燥して再度アンモニアテストを行った結果であり、性能が完全に復活し、再使用可能となっている。

## 【0036】

【表6】

	テスト1		テスト2		テスト3		テスト4	
経過時間 (min)	NH3 ppm	除去率 (%)	NH3 ppm	除去率 (%)	NH3 ppm	除去率 (%)	NH3 ppm	除去率 (%)
0	9.0	0.0	15.0	0.0	8.0	0.0	10.0	0.0
10	3.5	61.1	5.0	66.7	4.0	50.0	2.5	68.8
20	1.5	83.3	3.0	80.0	2.5	68.8	1.0	93.3
30	0.8	91.1	2.2	85.3	2.0	75.0	0.4	97.3
40	0.8	91.1	2.0	86.7	1.8	77.5		
50	0.6	93.3	1.5	90.0	1.4	82.5		
60	0.6	93.3	1.2	92.0	1.4	82.5		
70			1.0	93.3	1.3	83.8		
90			1.0	93.3	1.1	86.3		
120					1.0	87.5		

## 【0037】

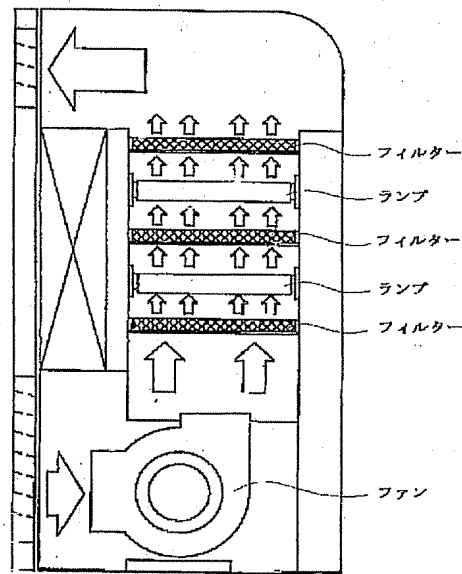
【発明の効果】この発明によれば、細孔性気孔に富み且つ高い膜強度を有する高活性の光半導体を形成することが出来るため、空気中の悪臭物質や有害物質を効果的に分解除去することが出来る。特に、難分解性物質である

ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物の分解、除去が可能であり、VOC対策を含めて環境浄化に適した光触媒担持体を提供することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】試験例に用いられた空気清浄機の構造を示す図

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 栗屋野 伸樹  
神奈川県横浜市都筑区川向町957-7 盛  
和工業株式会社内  
(72)発明者 石川 栄  
神奈川県横浜市都筑区川向町957-7 盛  
和工業株式会社内  
(72)発明者 高瀬 昭三  
千葉県鎌ヶ谷市馬込沢13-5

Fターム(参考) 4D048 AA22 AB03 BA03X BA03Y  
BA06X BA06Y BA07X BA07Y  
BA08Y BA10X BA10Y BA41X  
BA41Y BA45X BA45Y BA50X  
BA50Y BB03 CA06 EA01  
4G069 AA01 AA03 AA08 BA01A  
BA01B BA02A BA02B BA03A  
BA03B BA13A BA13B BA37  
BA48A BA48C BB04A BB04B  
BB15A BB15B BB19A BB19B  
BC51A BE06A BE06B CA10  
CA17 EA08 EB10 EC22X  
EC22Y EE06 FA03 FB23